

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

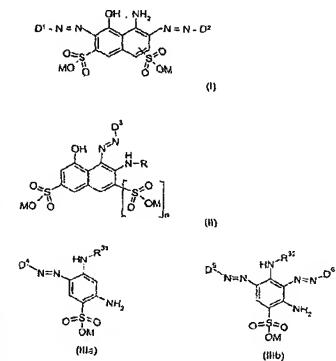
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/080741 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09B 67/22  
 (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02793  
 (22) Internationales Anmeldedatum:  
 18. März 2003 (18.03.2003)  
 (25) Einreichungssprache: Deutsch  
 (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
 (30) Angaben zur Priorität:  
 102 12 772.7 22. März 2002 (22.03.2002) DE  
 102 17 479.2 19. April 2002 (19.04.2002) DE  
 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO.  
 DEUTSCHLAND KG [DE/DE]; Industriepark Höchst,  
 Gebäude B 598, 65926 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder; und  
 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EICHHORN, Joachim  
 [DE/DE]; Hortensienring 17, 65929 Frankfurt am Main  
 (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
 AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
 CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
 GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
 KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
 MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
 SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
 UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
 GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
 eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

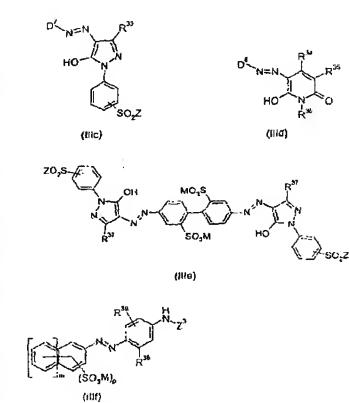
(54) Title: DYE MIXTURES OF FIBRE REACTIVE AZODYES, PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: FARBSTOFFMISCHUNGEN VON FASERREAKTIVEN AZOFARBSTOFFEN, DEREN HERSTELLUNG  
UND IHRE VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to reactive dye mixtures containing one or several dyes of general formula (I), one or several dyes of general formula (II) and, optionally, one or several dyes of general formula (IIIa) - (IIIf), wherein D<sup>1</sup> - D<sup>8</sup>, R, R<sup>1</sup> - R<sup>39</sup>, Z, Z<sup>1</sup> - Z<sup>3</sup> and M have the meaning as cited in Claim 1. The invention also relates to the production and the use thereof in order to dye and print fibrous material containing hydroxy and/or carbonamide groups.

(57) Zusammenfassung: Reaktivfarbstoffmischungen, die einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (II), sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (IIIa) bis (IIIf), worin D<sup>1</sup> bis D<sup>8</sup>, R, R<sup>1</sup> bis R<sup>39</sup>, Z, Z<sup>1</sup> bis Z<sup>3</sup> und M die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, ihre Herstellung und ihre Verwendung zur Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppen-haltigem Fasermaterial.



WO 03/080741 A1



TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht*

## FARBSTOFFMISCHUNGEN VON FASERREAKTIVEN AZOFARBSTOFFEN, DEREN HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

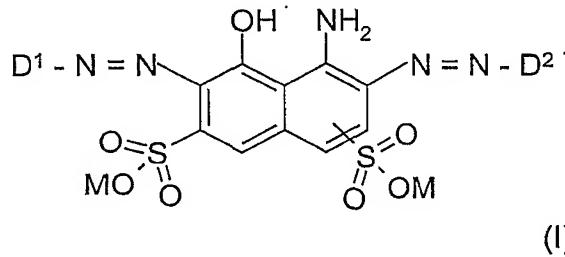
Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Azofarbstoffe.

Farbstoffmischungen faserreaktiver Azofarbstoffe und deren Verwendung zum Färben von Hydroxy- und Carbonamidgruppen-haltigem Material in schwarzen Farbtönen sind beispielsweise aus den Dokumenten US 5,445,654, US 5,611,821, KR 94-2560, Sho 58-160362 und EP-A-0 870 807 bekannt. Diese besitzen jedoch gewisse anwendungstechnische Mängel, wie beispielsweise eine zu große Abhängigkeit der Farbausbeute von wechselnden Färbeparametern im Färbeprozess, oder einen ungenügenden oder unegalnen Farbaufbau auf Baumwolle (ein guter Farbaufbau ergibt sich aus der Fähigkeit eines Farbstoffes, bei Anwendung erhöhter Farbstoffkonzentrationen im Färbebad die entsprechend farbstärkere Färbung zu liefern), oder eine zu große Salzabhängigkeit der Färbungen. Folge dieser Mängel können schlechte Reproduzierbarkeiten der erhältlichen Färbungen sein. Aus den Dokumenten WO 98/42784, WO 98/42785, WO 93/18224 und US 5,330,539 sind Farbstoffe beziehungsweise Farbstoffmischungen bekannt, die in Gegenwart geringer Salzmengen gefärbt werden können, jedoch in Abwesenheit von Salz nur sehr farbschwache Färbungen liefern.

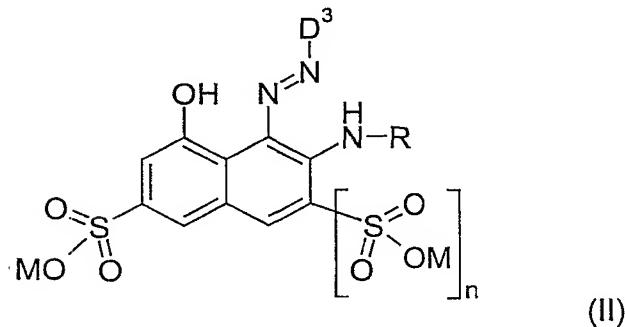
Da es aus ökologischen und ökonomischen Gründen erforderlich ist die Salzfracht der Färbereiabwasser zu reduzieren, besteht ein Bedarf an Reaktivfarbstoffen, die in Gegenwart geringer Salzmengen oder sogar in Abwesenheit von Elektrolytsalzen, Färbungen mit hoher Farbstärke liefern.

Mit der vorliegenden Erfindung wurden nunmehr Farbstoffmischungen gefunden, die Färbungen mit hohen Farbstärken in Gegenwart von nur sehr geringen Mengen an, oder sogar in Abwesenheit von Elektrolytsalzen liefern.

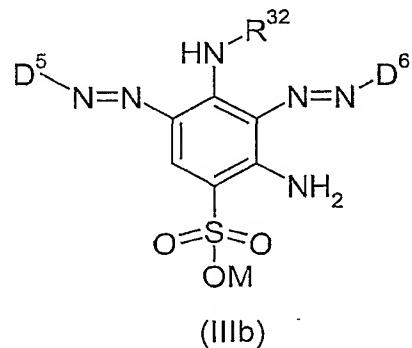
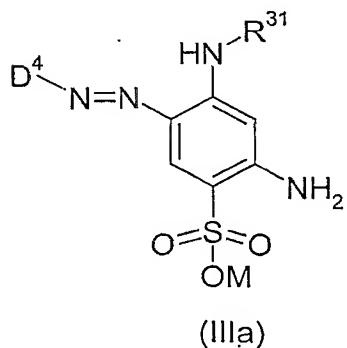
Die Erfindung betrifft somit Farbstoffmischungen, die einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

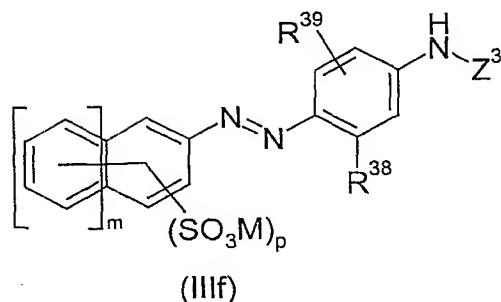
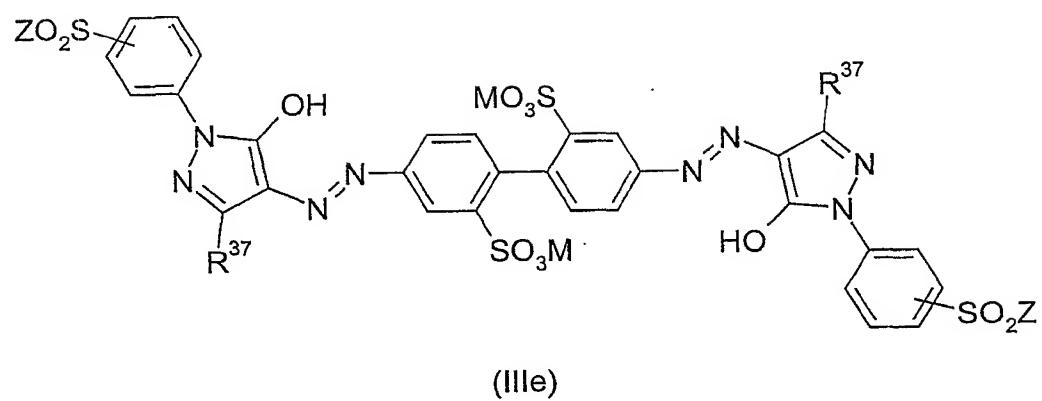
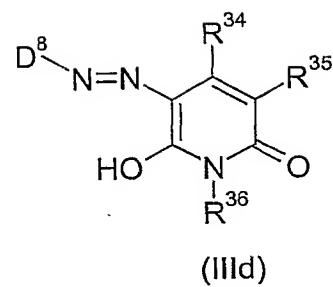
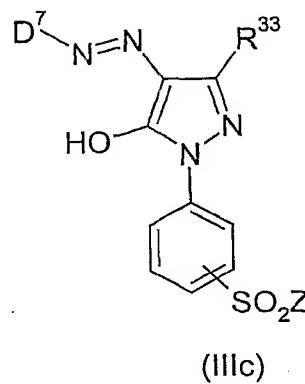


einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II),



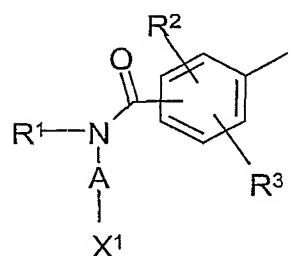
sowie optional einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe mit beispielsweise den nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formeln (IIIa) – (IIIf) als weitere Misch- bzw. Nuancierkomponenten enthalten





in welchen bedeuten:

D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> sind eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)

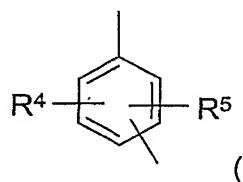


(1)

worin

R<sup>1</sup> Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, Aryl oder ein substituierter Arylrest ist;R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen sind; und

A eine Phenylengruppe der allgemeinen Formel (2) ist

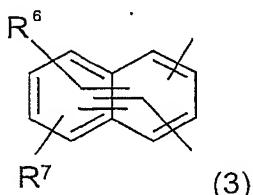


(2)

worin

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen bedeuten; oder

eine Naphthylengruppe der allgemeinen Formel (3)



(3)

worin

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen bedeuten; oder

eine Polymethylengruppe der allgemeinen Formel (4)



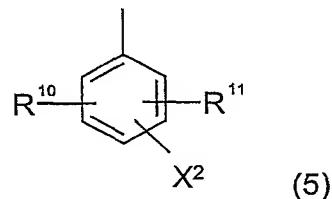
worin

$k$  eine ganze Zahl größer 1 ist und

$R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander Wasserstoff, ( $C_1-C_4$ )-Alkyl, ( $C_1-C_4$ )-Alkoxy, Hydroxy, Cyano, Amido, Halogen oder Aryl sind; und

$X^1$  für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-SO_2-Z$  steht; oder

für eine Phenylgruppe der allgemeinen Formel (5) stehen

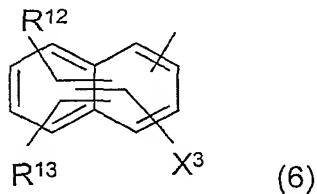


worin

$R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, ( $C_1-C_4$ )-Alkyl, ( $C_1-C_4$ )-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen sind; und

$X^2$  eine der Bedeutungen von  $X^1$  hat;

oder eine Naphthylgruppe der allgemeinen Formel (6) bedeuten



worin

$R^{12}$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen sind; und

$X^3$  eine der Bedeutungen von  $X^1$  hat;

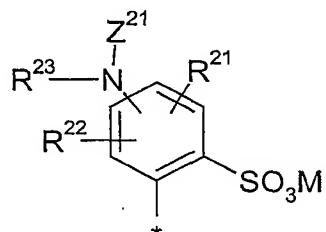
Z -CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Z<sup>1</sup> oder Hydroxy bedeutet,

worin

Z<sup>1</sup> Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist; und

M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls bedeutet;

$D^3$  besitzt eine der Bedeutungen von  $D^1$  oder  $D^2$  oder steht für eine Gruppe der allgemeinen Formel (7)



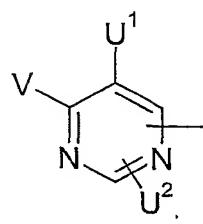
(7)

worin

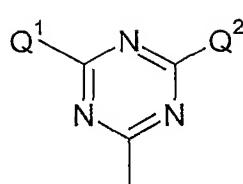
$R^{21}$  und  $R^{22}$  unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von  $R^2$  und  $R^3$  haben;

$R^{23}$  ist Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, unsubstituiertes oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenyl; und

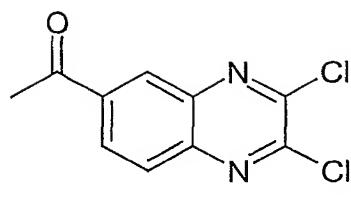
$Z^{21}$  ist eine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (8) oder (9) oder (10)



(8)



(9)



(10)

worin

V Fluor oder Chlor bedeutet;

U<sup>1</sup>, U<sup>2</sup> unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind;

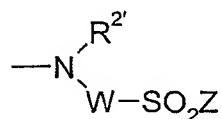
: una

Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy,(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-

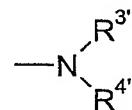
Alkylmercапто, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino

oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (11) oder (12)

bedeuten



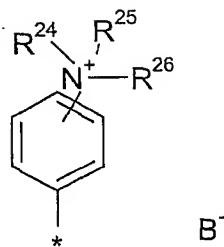
(11)



(12)

worin

R<sup>2</sup>' Wasserstoff oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist;R<sup>3</sup>' und R<sup>4</sup>' unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R<sup>2</sup>' haben oder ein cyclisches Ringsystem der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>j</sub>- bilden, wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder alternativ -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-E-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, wobei E Sauerstoff, Schwefel, Sulfo, -NR<sup>5</sup>'- mit R<sup>5</sup>' = (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl ist, oder sie stehen für eine Gruppe der allgemeinen Formel (13)



(13)

worin

$R^{24}$ ,  $R^{25}$  und  $R^{26}$  ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl oder ( $C_1$ - $C_4$ )-Hydroxyalkyl sind; und

$B^-$  das Äquivalent eines Anions, wie Hydrogensulfat, Sulfat, Fluorid, Chlorid, Bromid, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Hydroxid oder Acetat ist;

W ist Phenyen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkylen-Arylen oder ( $C_2$ - $C_6$ )-Alkylen, das unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfo, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist Phenyen-CONH-Phenyen, das unsubstituiert oder durch ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

Z die obengenannte Bedeutung hat;

R ist Wasserstoff, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist; oder

steht für eine Gruppe der Formel (14)

$\text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{M}$  (14),

worin M die obengenannten Bedeutungen besitzt; und

n ist 1 oder 2,

$\text{D}^4, \text{D}^5, \text{D}^6, \text{D}^7, \text{D}^8$  eine der Bedeutungen von  $\text{D}^1, \text{D}^2$  oder  $\text{D}^3$  besitzen, wobei,  $\text{D}^4$  wenn  $\text{R}^{31}$  nicht für eine Gruppe der allgemeinen Formel (8) oder (9) steht, sowie  $\text{D}^5$  oder  $\text{D}^6$  und  $\text{D}^8$  mindestens eine faserreaktive Gruppe der Formel  $-\text{SO}_2\text{Z}$  oder  $\text{Z}^{21}$  enthalten;

$\text{R}^{31}$  Wasserstoff, Acetyl, Carbamoyl, Sulfomethyl ist oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (8) oder (9) steht,

$\text{R}^{32}$  Wasserstoff oder Sulfomethyl ist,

$\text{R}^{33}$  Methyl, Carboxy oder Carboxyalkyl, mit  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, ist,

$\text{R}^{34}$  Wasserstoff oder Methyl ist,

$\text{R}^{35}$  Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Carboxy oder Sulfomethyl ist,

$\text{R}^{36}$  Methyl, Ethyl oder  $\beta$ -Sulfoethyl ist,

$\text{R}^{37}$  Methyl, Carboxy oder Carboxyalkyl, mit  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, ist,

$\text{R}^{38}$  Acetamido, Ureido oder Methyl ist,

$\text{R}^{39}$  Wasserstoff, Methyl oder Methoxy ist,

m 0 oder 1 ist,

p 1, 2 oder 3 ist und

$\text{Z}^3$  eine der Bedeutungen von  $\text{Z}^{21}$  hat.

In der allgemeinen Formel (I) steht mindestens einer der Reste  $\text{D}^1$  und  $\text{D}^2$  für eine Gruppe der allgemeinen Formel (1);

wobei im Falle, daß A für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) steht,  $\text{R}^1$  für Aryl oder substituiertes Aryl steht; und

der Reaktivfarbstoff der allgemeinen Formel (I) mindestens eine  $-\text{SO}_2\text{Z}$  - Gruppe enthält.

Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (II) enthalten unabhängig voneinander mindestens eine faserreaktive Gruppe der Formel  $-\text{SO}_2\text{-Z}$  oder  $\text{Z}^{21}$ .

In den obigen allgemeinen Formeln sowie in den nachfolgenden allgemeinen Formeln können die einzelnen Formelglieder, sowohl verschiedener als auch gleicher Bezeichnung, im Rahmen ihrer Bedeutung zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen haben.

Für Substituenten R stehende ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und bedeuten insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl. Bevorzugt sind Methyl und Ethyl. Analoges gilt für ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkoxygruppen.

Für Substituenten R stehende Arylgruppen sind insbesondere die Phenylgruppe. Eine für  $\text{R}^1$  stehende substituierte Arylgruppe ist insbesondere eine mit ein, zwei oder drei voneinander unabhängigen Gruppen aus der Reihe ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkyl, ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen substituierte Phenylgruppe. Für Substituenten R stehendes Halogen ist insbesondere Fluor, Chlor und Brom, wobei Fluor und Chlor bevorzugt sind.

Alkalisch eliminierbare Substituenten  $\text{Z}^1$ , die in  $\beta$ -Stellung der Ethylgruppe von Z stehen, sind beispielsweise Halogenatome, wie Chlor und Brom, Estergruppen organischer Carbon- und Sulfonsäuren, wie Alkylcarbonsäuren, ggf. substituierter Benzolcarbonsäuren und ggf. substituierter Benzolsulfonsäuren, wie die Gruppen Alkanoyloxy von 2 bis 5 C-Atomen, hiervon insbesondere Acetyloxy, Benzyloxy, Sulfobenzyloxy, Phenylsulfonyloxy und Toluylsulfonyloxy, des weiteren saure Estergruppen anorganischer Säuren, wie der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Thioschwefelsäure (Phosphato-, Sulfato- und Thiosulfatogruppen), ebenso Dialkylaminogruppen mit Alkylgruppen von jeweils 1 bis 4 C-Atomen, wie Dimethylamino und Diethylamino.

Z ist bevorzugt Vinyl,  $\beta$ -Chlorethyl und insbesondere bevorzugt  $\beta$ -Sulfatoethyl.

Die Gruppen „Sulfo“, „Carboxy“, „Thiosulfato“, „Phosphato“, und „Sulfato“ schließen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäß bedeuten Sulfogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel  $-SO_3M$ , Thiosulfatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel  $-S-SO_3M$ , Carboxygruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel  $-COOM$ , Phosphatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel  $-OPO_3M_2$  und Sulfatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel  $-OSO_3M$ , jeweils mit M der obengenannten Bedeutung.

Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) bis (III) können innerhalb der Bedeutung von Z unterschiedliche faserreaktive Gruppen  $-SO_2Z$  besitzen. Insbesondere können die faserreaktiven Gruppen  $-SO_2Z$  zum einen Vinylsulfonylgruppen und zum anderen Gruppen  $-CH_2CH_2Z^1$ , bevorzugt  $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl-Gruppen, bedeuten. Enthalten die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) bis (III) teilweise Vinylsulfonylgruppen, so liegt der Anteil des jeweiligen Farbstoffes mit der Vinylsulfonylgruppe bis zu etwa 30 Mol-%, bezogen auf die jeweilige Gesamtfarbstoffmenge, vor.

Für M stehendes Alkali ist insbesondere Lithium, Natrium und Kalium. Bevorzugt steht M für Wasserstoff oder Natrium.

Die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>13</sup> sind bevorzugt Wasserstoff, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> sind außerdem bevorzugt Sulfo.

Im Falle, daß A für Phenylen und X<sup>1</sup> für  $-SO_2Z$  stehen, steht die  $SO_2Z$ -Gruppe bevorzugt in meta- oder para-Stellung zum Stickstoffatom. In der Gruppe der allgemeinen Formel (1) steht die Carbonamid-Gruppe bevorzugt in para- oder meta-Position zur Diazogruppe. Im Falle, daß A für Naphthylen steht, steht die Bindung, die zum Stickstoffatom führt, bevorzugt in  $\beta$ -Stellung an den Naphthalinkern gebunden. Im Falle, daß D<sup>1</sup> oder D<sup>2</sup> für eine Gruppe der allgemeinen Formel (6) steht, steht die Bindung, die zur Diazogruppe führt bevorzugt in  $\beta$ -Stellung an den Naphthalinkern gebunden.

Im Falle, daß D<sup>1</sup> oder D<sup>2</sup> für eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) und X<sup>2</sup> für  $-SO_2Z$  stehen, steht die  $SO_2Z$ -Gruppe bevorzugt in meta- oder para-Stellung zur Diazogruppe.

Beispiele für für A stehende Substituenten sind insbesondere 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Chlor-1,4-phenylen, 2-Chlor-1,5-phenylen, 2-Brom-1,4-phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Sulfo-1,5-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2-Ethoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,8-Naphthylen, 1-Sulfo-2,6-naphthylen, 6-Sulfo-2,8-naphthylen oder 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen.

Besonders bevorzugt steht A für 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen oder 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen, wobei im Falle der beiden zuletzt genannten Alkylengruppen der Rest R<sup>1</sup> bevorzugt Phenyl und 2-Sulfophenyl bedeutet.

k bedeutet bevorzugt die Zahl 2 oder 3.

Beispiele für Gruppen D<sup>1</sup> bis D<sup>8</sup> der allgemeinen Formel (5) und (6) sind 2-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 3-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Carboxy-5-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-5-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Brom-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-5-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Ethoxy-5-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methyl-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2- oder 3- oder 4-( $\beta$ -Thiosulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-( $\beta$ -thiosulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-( $\beta$ -phosphatoethylsulfonyl)-phenyl, 2- oder 3- oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl, 2-Sulfo-4-vinylsulfonyl-phenyl, 2-Chlor-4-( $\beta$ -chlorethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-5-( $\beta$ -chlorethylsulfonyl)-phenyl, 3- oder 4-( $\beta$ -Acetoxyethylsulfonyl)-phenyl, 6- oder 8-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl, 6-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-naphth-2-yl und 8-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfo-naphth-2-yl, bevorzugt hiervon 3-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-

Methoxy-5-methyl-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl und 3- oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl.

In der allgemeinen Formel (II) ist R bevorzugt Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel (14), wobei M die oben angegebene Bedeutung hat.

In der allgemeinen Formel (II) ist D<sup>3</sup> bevorzugt 2-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 3-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 6-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-naphth-2-yl, 2-, 3- oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl, 1-Sulfo-4-(2,4-difluor-pyrimidin-6-yl)-amino-2-phenyl, 1-Sulfo-4-(4,6-difluor-pyrimidin-2-yl)-amino-2-phenyl, 2-Sulfo-4-(2,4-difluor-pyrimidin-6-yl)-amino-1-phenyl oder 2-Sulfo-4-(4,6-difluor-pyrimidin-2-yl)-amino-1-phenyl.

In der allgemeinen Formel (II) steht im Falle, daß D<sup>3</sup> für eine Gruppe der allgemeinen Formel (6) steht, die Bindung, die zur Diazogruppe führt bevorzugt in  $\beta$ -Stellung an den Naphthalinkern von (6) gebunden.

In der allgemeinen Formel (7) sind R<sup>21</sup> bis R<sup>23</sup> bevorzugt Wasserstoff und R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> sind außerdem bevorzugt Sulfo.

In den allgemeinen Formeln (11) und (12) sind die Reste R<sup>2'</sup> bis R<sup>4'</sup> bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, R<sup>2'</sup> ist bevorzugt auch Phenyl und R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup> sind bevorzugt 2-Sulfoethyl, 2-, 3- oder 4-Sulfophenyl, 3- oder 4-Trimethylammoniumphenyl-sulfat, 3- oder 4-Trimethylammoniumphenyl-chlorid, oder R<sup>3'</sup> und R<sup>4'</sup> bilden ein cyclisches Ringsystem, das bevorzugt der Formel  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  entspricht.

W ist bevorzugt 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen.

Beispiele für die Gruppen Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> in der allgemeinen Formel (9) sind unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy, 3-Sulfophenoxy, 4-Sulfophenoxy, Methylmercapto, Cyanamido, Amino, Methylamino, Ethylamino, Morpholino, Piperidino, Phenylamino, Methylphenylamino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 2,4-Disulfophenylamino, 2,5-Disulfophenylamino, 3-Trimethylammoniumphenylamino, 4-Trimethylammoniumphenylamino, 2-Sulfoethylamino, N-Methyl-2-sulfoethylamino, Pyridino, 3-Carboxypyridino, 4-Carboxypyridino, 3-Carbamoylpyridino, 4-Carbamoylpyridino, 2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-3-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Carboxy-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Chlor-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Brom-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Sulfo-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Sulfo-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methoxy-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2,5-Dimethoxy-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methoxy-5-methyl-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methyl-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-3-(vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-4-(vinylsulfonyl)-phenylamino, 6-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-ylamino, 8-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-ylamino, 8-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfo-naphth-2-ylamino, 3-(2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(2-(Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(2-(Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(N-Methyl-2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(N-Phenyl-2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-propylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(3-(2-sulfatoethylsulfonyl)-propyl)-amino.

Bevorzugt stehen die Gruppen Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> in der allgemeinen Formel (9) unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 3-Trimethylammoniumphenylamino, 4-Trimethylammoniumphenylamino, N-Methyl-2-sulfoethylamino, 3-Carboxypyridino, 4-Carboxypyridino, 3-Carbamoylpyridino, 4-Carbamoylpyridino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino.

Besonders bevorzugt stehen die Gruppen Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> in der allgemeinen Formel (9) unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 3-Trimethylammoniumphenylamino, 4-Trimethylammoniumphenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino.

In der allgemeinen Formel (13) sind die Reste R<sup>24</sup> bis R<sup>26</sup> bevorzugt Methyl oder Ethyl.

Anion B<sup>-</sup> ist bevorzugt Sulfat oder Chlorid.

In der allgemeinen Formel (13) steht die quarternäre Ammoniumgruppe bevorzugt in meta- oder para-Stellung zur freien Bindung am Benzolkern.

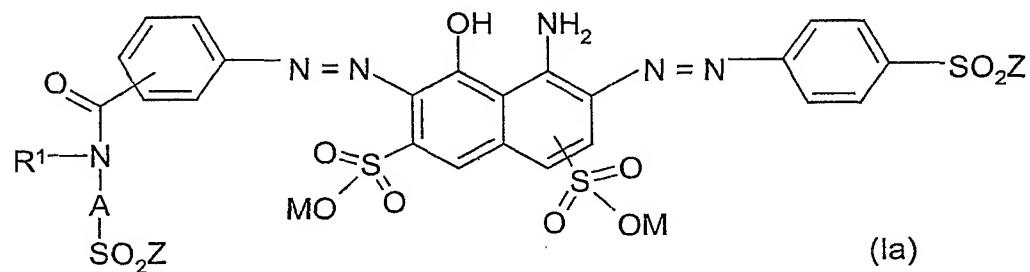
Beispiele für die Gruppe Z<sup>21</sup> sind 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 4,6-Difluor-pyrimidin-2-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4,6-difluor-pyrimidin-2-yl, 4,5-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4-fluor-pyrimidin-6-yl, 2,4,5-Trichlor-pyrimidin-6-yl, 4,5-Dichlor-pyrimidin-6-yl, 2,4-Dichlor-pyrimidin-6-yl, 4-Fluor-pyrimidin-6-yl, 4-Chlor-

pyrimidin-6-yl, oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (9) mit den oben angegebenen Beispielen für Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> oder 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonyl.

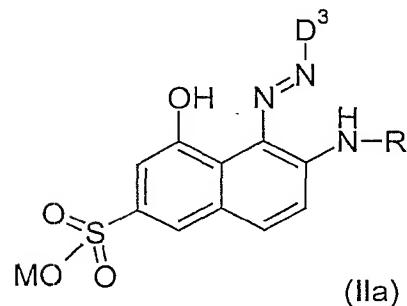
Bevorzugt bedeutet Z<sup>21</sup> 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 4,6-Difluor-pyrimidin-2-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4,6-difluor-pyrimidin-2-yl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (9) mit den oben angegebenen bevorzugten Gruppen für Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup>.

Besonders bevorzugt steht Z<sup>21</sup> für 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (9) mit den oben angegebenen besonders bevorzugten Gruppen Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup>.

Bevorzugte Mischungen enthalten einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (Ia)



und einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (IIa)



sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formeln (IIIa) bis (IIIf).

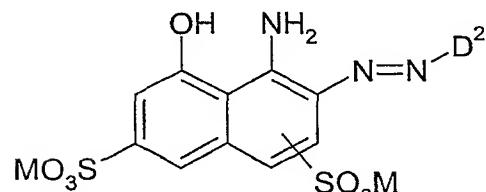
In den allgemeinen Formeln (Ia) und (IIa) haben M, A, R<sup>1</sup>, Z, D<sup>3</sup> und R die obengenannten Bedeutungen.

In der allgemeinen Formel (Ia) sind besonders bevorzugt A Phenyl und Z Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl.

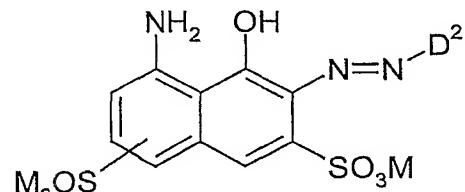
In der allgemeinen Formel (Ia) sind ganz besonders bevorzugt A Phenyl, R<sup>1</sup> Wasserstoff und Z Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen enthalten Bisazofarbstoffe der allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 30 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 90 Gew.-%, Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formel (II) in einer Menge von 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und Farbstoffe der allgemeinen Formeln (IIIa) bis (IIIc) in einer Menge von 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%.

Optional können die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen außerdem einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (15) oder (16) in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-% enthalten,



(15)



(16)

worin M und D2 die obengenannten Bedeutungen haben. Besonders bevorzugt ist D2 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl.

Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) sind aus EP-A1046677 bekannt, die Farbstoffe der allgemeinen Formel (II) sind teilweise aus WO 9610610, WO 9725377, WO 9947608 und EP-A 922735 bekannt.

Farbstoffe der allgemeinen Formeln (15) und (16) sind über Standardsynthesemethoden zugänglich oder werden teilweise während der

Synthese von Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) gebildet. Sie werden üblicherweise als Nuancierkomponenten eingesetzt.

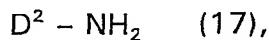
Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Form vorliegen. In fester Form enthalten sie, so weit erforderlich, die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat, und können desweiteren die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wässriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumcitrat, Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat, Färbehilfsmittel, Entstaubungsmittel und geringe Mengen an Sikkativen; falls sie in flüssiger, wässriger Lösung (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, können sie auch Substanzen enthalten, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhütende Mittel.

In fester Form liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen im allgemeinen als elektrolytsalzhaltige Pulver oder Granulate (im nachfolgenden allgemein als Präparation bezeichnet) mit gegebenenfalls einem oder mehreren der obengenannten Hilfsmittel vor. In den Präparationen ist die Farbstoffmischung zu 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die enthaltene Präparation, enthalten. Die Puffersubstanzen liegen in der Regel in einer Gesamtmenge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, vor.

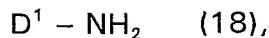
Sofern die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen in wässriger Lösung vorliegen, beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wässrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%., wobei der Elektrolytsalzgehalt in diesen wässrigen Lösungen bevorzugt unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Lösung, beträgt; die wässrigen Lösungen (Flüssigpräparationen) können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen lassen sich in an und für sich üblicher Verfahrensweise herstellen, wie durch mechanisches Vermischen der Einzelfarbstoffe, sei es in Form von deren Farbstoffpulvern oder -granulaten oder deren Syntheselösungen oder von wässrigen Lösungen der Einzelfarbstoffe generell, welche noch übliche Hilfsmittel enthalten können oder durch dem Fachmann geläufige Diazotierung und Kupplung geeigneter Mischungen von Diazo- und Kupplungskomponenten in den gewünschten Mengenverhältnissen.

Beispielsweise kann, wenn die Diazokomponenten mit den Gruppen D<sup>2</sup> und D<sup>3</sup> gemäß den allgemeinen Formeln (I) und (II) gleiche Bedeutung besitzen (D<sup>2</sup> = D<sup>3</sup>), ein Amin der allgemeinen Formel (17)



worin D<sup>2</sup> wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung anschließend in wässrigem Medium bei einem pH-Wert unterhalb von 3 mit einer Mischung aus 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure oder 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-1,7-disulfonsäure und einer, gegebenenfalls N-substituierten, 6-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure oder 3-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure umgesetzt werden, wobei eine Mischung von zwei roten Monoazofarbstoffen der Formeln (15) und (II) entsteht. Anschließend wird ein Amin der allgemeinen Formel (18)



worin D<sup>2</sup> wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung dann in zweiter Stufe mit der in erster Stufe erhaltenen Mischung der Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (15) und (II) bei einem pH zwischen 3 und 7,5 gekuppelt, wobei eine Mischung der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) erhalten wird.

Alternativ kann die erfindungsgemäße Farbstoffmischung für den Fall, daß die Diazokomponenten mit den Gruppen D<sup>1</sup> und D<sup>3</sup> gemäß den allgemeinen Formeln (I) und (II) gleiche Bedeutung besitzen (D<sup>1</sup> = D<sup>3</sup>), hergestellt werden, indem man ein Amin der allgemeinen Formel (18), worin D<sup>1</sup> wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung anschließend mit einer wässrigen Lösung oder Suspension einer Mischung mit festgelegtem Verhältnis eines roten Monoazofarbstoffs gemäß der allgemeinen Formel (15) und

einer, gegebenenfalls substituierten, 6-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure zuerst bei einem pH-Wert unterhalb von 3 zu einer Mischung zweier roter Monoazofarbstoffe gemäß den allgemeinen Formeln (15) und (II) umsetzt und nach beendeter saurer Kupplung durch Erhöhung des pH-Wertes auf 4 – 7,5 die zweite Kupplung des Monoazofarbstoffs der allgemeinen Formel (15) durchgeführt wird, wobei man eine Mischung der beiden Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) erhält.

Die roten Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formel (15) können hergestellt werden indem man ein Amin der allgemeinen Formel (17), worin D<sup>2</sup> wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung anschließend in wässrigem Medium bei einem pH-Wert unterhalb von 2 mit 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure bzw. 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-1,7-disulfonsäure in erster Stufe kuppielt.

Die erfindungsgemäße Farbstoffmischung wird in an und für sich bekannter Weise, gegebenenfalls nach Zusatz einer oder mehrerer, wie zwei oder drei, Gelbkomponenten gemäß den allgemeinen Formeln (IIIa) bis (IIIe) in fester Form oder als wässrige Lösung, durch Aussalzen beispielsweise mit Kochsalz oder Kaliumchlorid oder durch Sprühtrocknung isoliert.

Es können auch die bei der Synthese der Farbstoffmischungen der allgemeinen Formel (I) und (II) anfallenden Lösungen, gegebenenfalls nach Zusatz einer oder mehrerer, wie zwei oder drei, Gelbkomponenten gemäß den allgemeinen Formeln (IIIa) bis (IIIe) in fester Form oder als wässrige Lösung sowie gegebenenfalls einer Puffersubstanz und gegebenenfalls nach Aufkonzentrierung oder Verdünnen, direkt als Flüssigpräparationen der färberischen Verwendung zugeführt werden.

Farbstoffmischungen die neben  $\beta$ -Chloroethylsulfonyl- oder  $\beta$ -Thiosulfatoethylsulfonyl- oder  $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl-Gruppen auch Vinylsulfonylgruppen als reaktive Reste haben, können nicht nur ausgehend von entsprechend substituierten Vinylsulfonyl-Anilinen oder -Naphthylaminen synthetisiert werden, sondern auch durch Umsetzung einer Farbstoffmischung, worin Z für  $\beta$ -

Chloroethyl,  $\beta$ -Thiosulfatoethyl, oder  $\beta$ -Sulfatoethyl steht, mit einer für den gewünschten Anteil erforderlichen Menge an Alkali und Überführung der genannten  $\beta$ -substituierten Ethylsulfonylgruppen in Vinylsulfonylgruppen erhalten werden. Diese Überführung erfolgt in einer dem Fachmann geläufigen Art und Weise.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen besitzen wertvolle anwendungs-technische Eigenschaften. Sie werden zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder oder von Folien, wie beispielsweise aus Polyamid, oder in der Masse, wie beispielsweise von Polyamid und Polyurethan, insbesondere aber von diesen Materialien in Faserform verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zum Färben oder Bedrucken dieser Materialien bzw. Verfahren zum Färben oder Bedrucken solcher Materialien in an und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen man eine erfindungsgemäße Farbstoffmischung oder deren Einzelkomponenten (Farbstoffe) einzeln zusammen als Farbmittel einsetzt. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Geweben oder Garnen, wie in Form von Strängen oder Wickelkörpern.

Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide sowie chemisch modifizierte Cellulosefasern, wie aminierte Cellulosefasern oder Fasern, wie sie beispielsweise in den PCT-Patentanmeldungs-Veröffentlichungen Nrs. WO 96/37641 und WO 96/37642 sowie in den europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichungen Nrs. 0 538 785 und 0 692 559 beschrieben sind.

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form von Fasern,

beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen lassen sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche, insbesondere nach den für faserreaktive Farbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren. So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren sowohl aus kurzer als auch aus langer Flotte, beispielsweise im Verhältnis Ware zu Flotte von 1 : 5 bis 1 : 100, bevorzugt 1 : 6 bis 1 : 30; unter Verwendung von verschiedenen säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen soweit erforderlich, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen mit sehr guten Farbausbeuten. Man färbt bevorzugt in wässrigem Bad bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei einer Temperatur bis zu 130°C unter Druck, bevorzugt jedoch bei 30 bis 95°C, insbesondere 45 bis 65°C, und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln. Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur erwärmt und den Färbeprozeß bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade gewünschtenfalls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

Nach den Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten und ein sehr guter Farbaufbau erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhte Temperatur, beispielsweise bis zu etwa 60°C, oder in kontinuierlicher Färbeweise, beispielsweise mittels eines Pad-Dry-Pad-Steam-Verfahrens, durch Dämpfen oder mit Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.

Ebenfalls nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, die einphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumbicarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Dämpfen bei 100 bis 103°C, oder zweiphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer Druckfarbe und anschließendem Fixieren entweder durch

Hindurchführen durch ein heißes elektrolythaltiges alkalisches Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte und anschließendem Verweilen oder Dämpfen oder Behandlung mit Trockenhitze des alkalisch überklotzten Materials, durchgeführt werden können, erhält man farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig.

Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200°C. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.

Die säurebindenden und die Fixierung der Farbstoffe der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen, des weiteren Alkalisisilicate. Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Trinatriumphosphat oder Wasserglas oder Mischungen derselben, wie beispielsweise Mischungen aus Natronlauge und Wasserglas.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zeichnen sich auf den Cellulosefasermaterialien bei Anwendung in den Färbe- und Druckverfahren durch eine hervorragende Farbstärke in Gegenwart keiner oder nur sehr geringer Alkali- oder Erdalkaliverbindungen aus. So benötigt man beispielsweise für eine geringe Farbtiefe kein Elektrolytsalz, für eine mittlere Farbtiefe nicht mehr als 5g/l an Elektrolytsalz und für große Farbtiefen nicht mehr als 10 g/l an Elektrolytsalz.

Eine geringe Farbtiefe bezeichnet erfindungsgemäß den Einsatz von 2 Gew.-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat, eine mittlere Farbtiefe bezeichnet erfindungsgemäß den Einsatz von 2 bis 4 Gew.-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat und eine große Farbtiefe bezeichnet erfindungsgemäß den Einsatz von 4 bis 10-Gew.-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat.

Die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen erhältlichen Färbungen und Drucke besitzen klare Nuancen; insbesondere weisen die Färbungen und Drucke auf Cellulosefasermaterialien eine gute Lichtechnik und insbesondere gute Naßechtheiten, wie Wasch-, Walk-, Wasser-, Seewasser-, Überfärb- und saure sowie alkalische Schweißechtheiten, des Weiteren eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechntheit auf. Weiterhin zeigen die Cellulosefärbungen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von nicht fixierten Farbstoffanteilen ausgezeichnete Naßechtheiten, zumal sich nicht fixierte Farbstoffanteile wegen ihrer guten Kaltwasserlöslichkeit leicht auswaschen lassen.

Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen auch für das faserreaktive Färben von Wolle Verwendung finden. Auch lässt sich filzfrei oder filzarm ausgerüstete Wolle (vgl. beispielsweise H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3. Auflage (1972), S. 295-299, insbesondere die Ausrüstung nach dem sogenannten Hercosett-Verfahren (S. 298); J. Soc. Dyers and Colorists 1972, 93-99, und 1975, 33-44) mit sehr guten Echtheitseigenschaften färben. Das Verfahren des Färbens auf Wolle erfolgt hierbei in üblicher und bekannter Färbeweise aus saurem Milieu. So kann man beispielsweise dem Färbebad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Um eine brauchbare Egalität der Färbung zu erreichen, empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierhilfsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. So wird beispielsweise die erfindungsgemäße Farbstoffmischung bevorzugt zunächst aus dem sauren Färbebad mit einem pH von etwa 3,5 bis 5,5 unter Kontrolle des pH-Wertes dem Ausziehprozeß unterworfen und der pH-Wert sodann, gegen Ende der

Färbezeit, in den neutralen und gegebenenfalls schwach alkalischen Bereich bis zu einem pH-Wert von 8,5 verschoben, um besonders zur Erzielung von hohen Farbtiefen die volle reaktive Bindung zwischen den Farbstoffen der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen und der Faser herbeizuführen. Gleichzeitig wird der nicht reaktiv gebundene Farbstoffanteil abgelöst.

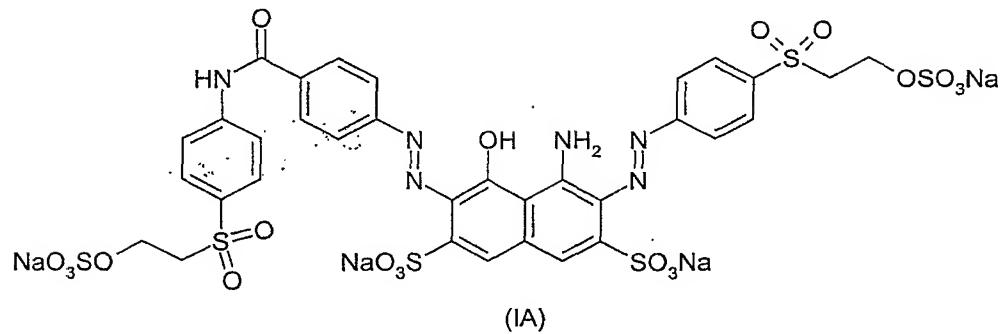
Die hier beschriebene Verfahrensweise gilt auch zur Herstellung von Färbungen auf Fasermaterialien aus anderen natürlichen Polyamiden oder aus synthetischen Polyamiden und Polyurethanen. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit darin bewegt, das Färbebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsäuren, pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 98°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei Siedetemperatur oder in geschlossenen Färbeapparaturen bei Temperaturen bis zu 106°C ausgeführt werden. Da die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen sehr gut ist, lassen sie sich auch mit Vorteil bei üblichen kontinuierlichen Färbeverfahren einsetzen. Die Farbstärke der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen ist sehr hoch.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen liefern auf den genannten Materialien, bevorzugt Fasermaterialien, marineblaue bis tiefschwarze Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

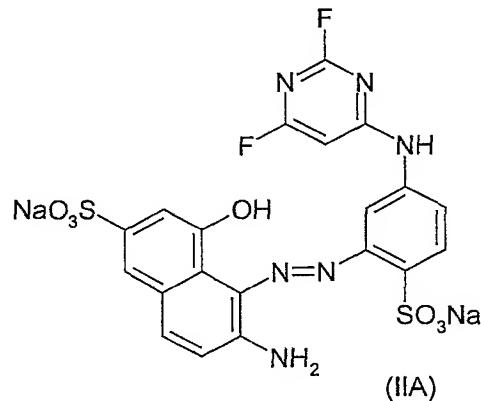
Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter. Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der Natriumsalze geschrieben, da sie im allgemeinen in Form ihrer Salze, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsalze, hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet werden. Die in den nachfolgenden Beispielen genannten Ausgangsverbindungen können in Form der freien Säure oder ebenso in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

## Beispiel 1

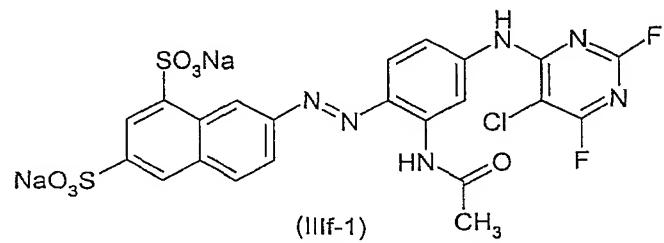
70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (IA)



in 70%-igem Anteil enthält, 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangeroten Monoazofarbstoff der Formel (IIA)



in 75%-igem Anteil enthält und 10 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Disazofarbstoff der Formel (IIIf-1)

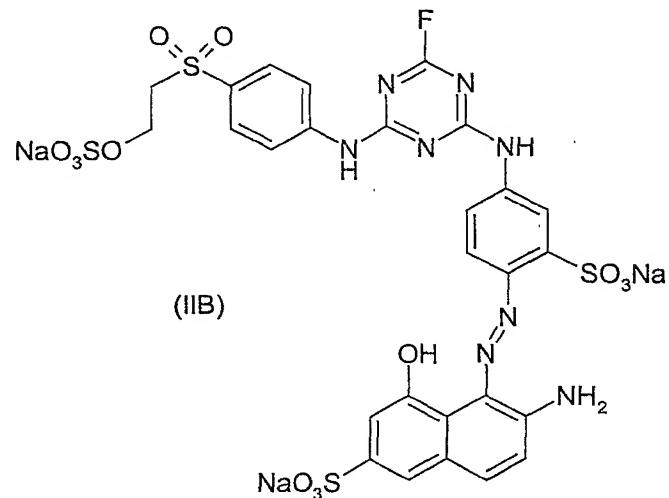


in 70%-igem Anteil enthält, werden mechanisch miteinander gemischt.

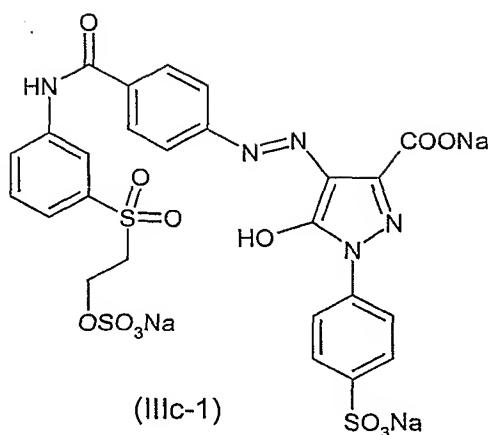
Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze Färbungen und Drucke.

### Beispiel 2

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (IA) in 70%-igem Anteil enthält, 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den roten Monoazofarbstoff der Formel (IIB)



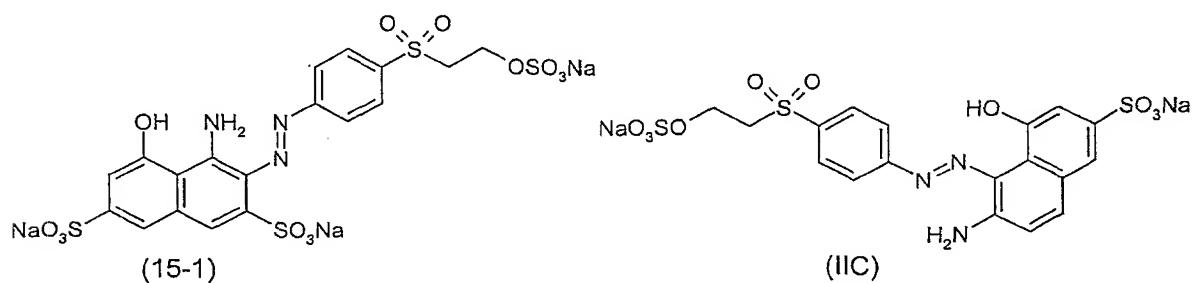
in 80%-igem Anteil enthält und 10 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Disazofarbstoff der Formel (IIIC-1)



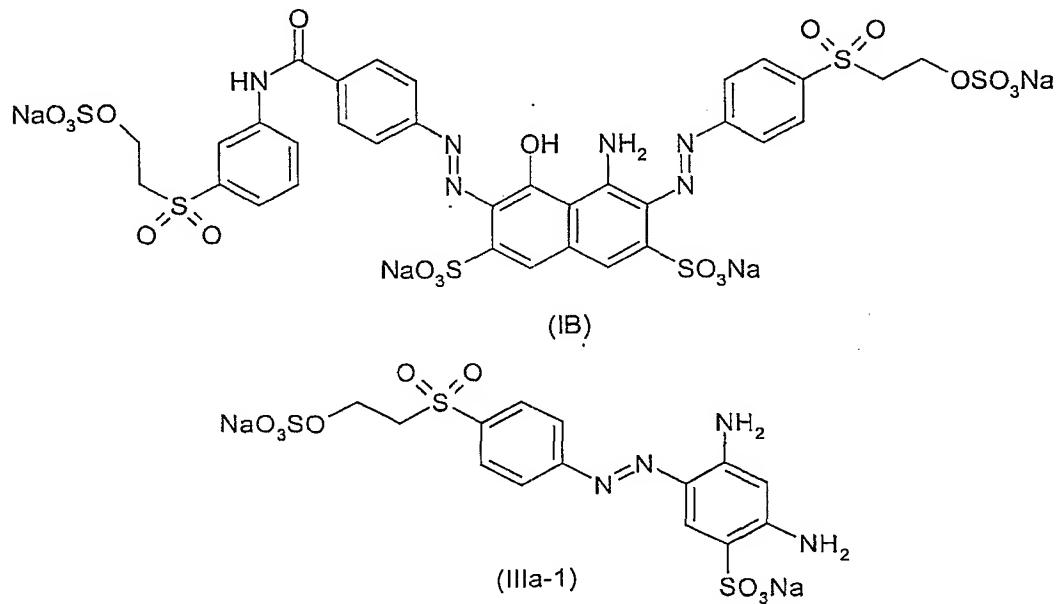
in 70%-igem Anteil enthält, werden in 500 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen bzw. Sprühtrocknung dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

### Beispiel 3

a) 281 Teile 4-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 650 Teilen Eiswasser und 180 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 173 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 223 Teile 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure sowie 72 Teile 6-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 – 1,8 unterhalb 20°C zu einer Mischung zweier roter Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1) und (IIC). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von insgesamt etwa 150 Teilen Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.



b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 280 Teile 4-Amino-N-(3-(( $\beta$ -sulfatoethyl)-sulfonyl)-phenyl)-benzamid in 1600 Teilen Eiswasser suspendiert, mit etwa 35 Teilen Natriumcarbonat auf pH 6,5 – 7 eingestellt und mit 122 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung versetzt. Diese Suspension tropft man zu einer Mischung aus 450 Teilen Eis, 350 Teilen Eiswasser und 255 Teilen konzentrierter Salzsäure. Nach 2-stündiger Nachrührzeit bei 5-10°C wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure zurückgenommen und die erhaltene Diazo-Suspension zur Mischung der roten Monoazofarbstoffe aus a) gepumpt. Anschließend wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und dem Reaktionsgemisch nach beendeter Kupplungsreaktion 110 Teile des gelben Monoazofarbstoffs der Formel (IIIa-1) in Form einer wässrigen Lösung zugesetzt und die entstandene 73 : 16 : 10 - Mischung der Farbstoffe (IB), (IIC) und (IIIa-1) durch Sprühtrocknung isoliert. Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw. Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden. Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.



## Beispiel 4

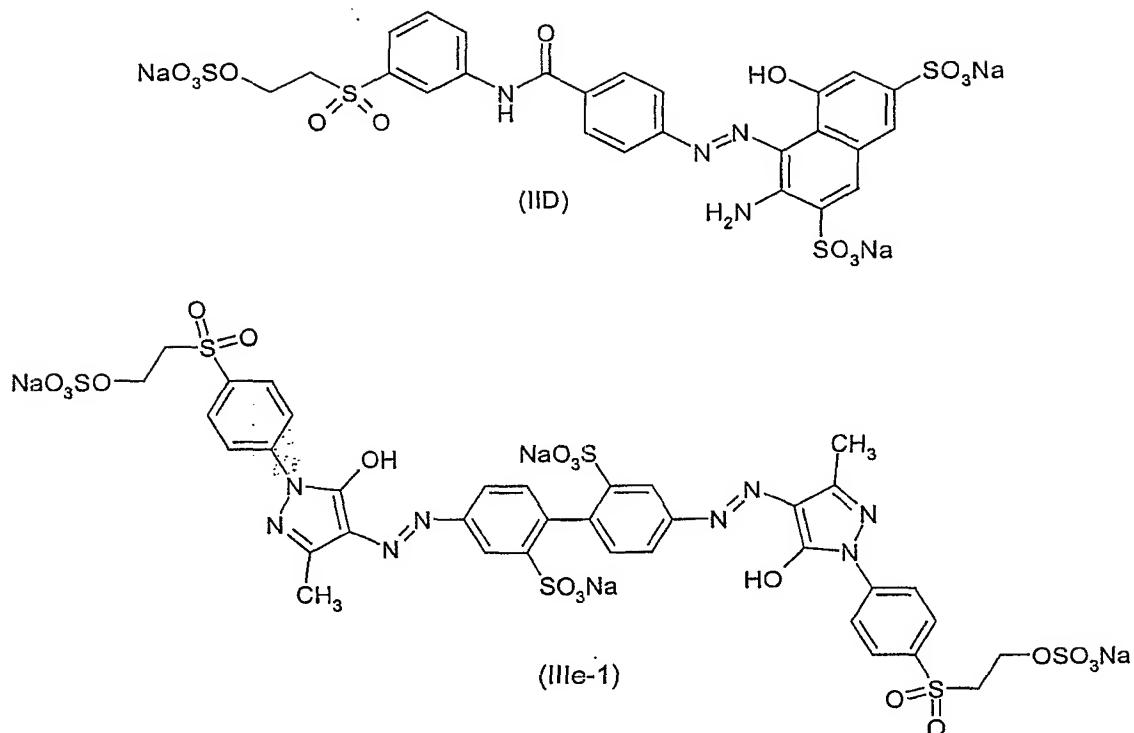
a) 178 Teile 4-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 420 Teilen Eiwasser und 115 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 110 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 201 Teile 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einem roten Monoazofarbstoff gemäß Formel (15-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von insgesamt etwa 90 Teilen Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 353 Teile 4-Amino-N-(3-(( $\beta$ -sulfatoethyl)-sulfonyl)-phenyl)-benzamid in 1950 Teilen Eiwasser suspendiert, mit etwa 65 Teilen Natriumcarbonat auf pH 6,5 – 7 eingestellt und mit 154 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung versetzt. Diese Suspension tropft man zu einer Mischung aus 550 Teilen Eis, 450 Teilen Eiwasser und 320 Teilen konzentrierter Salzsäure. Nach 2-stündiger Nachrührzeit bei 5-10°C wird der Nitritüberschuss mit Amidosulfonsäure zurückgenommen und die erhaltene Diazo-Suspension zur Lösung des roten Monoazofarbstoffs aus a) gepumpt. Daraufhin setzt man diesem Reaktionsgemisch 80 Teile 3-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure hinzu.

Anschließend wird unterhalb 25°C mit Natriumhydrogencarbonat zuerst pH 1,5 – 2,5 eingestellt und gehalten, wobei durch saure Kupplung auf 3-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure ein roter Monoazofarbstoff der Formel (IID) entsteht. Nach beendeter saurer Kupplung wird durch Zugabe von Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und das nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion des Monoazofarbstoffs der Formel (15-1) erhaltene Reaktionsgemisch mit 100 Teilen des gelben Disazofarbstoffs der Formel (IIIe-1) versetzt.

Die so entstandene 70 : 20 : 10 - Mischung der Farbstoffe (IB), (IID) und (IIIe-1) wird durch Sprührocknung isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.



### Beispiel 5

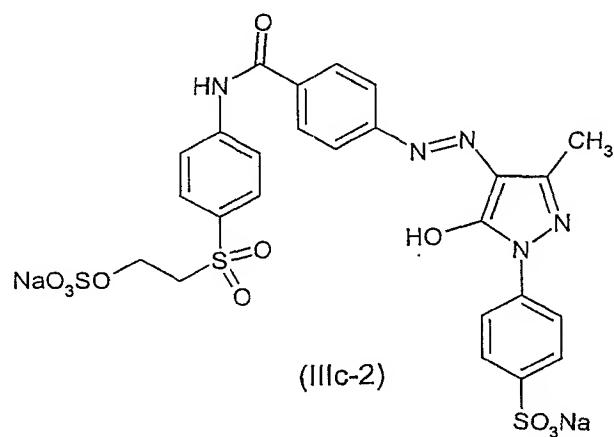
406 Teile 4-Amino-N-(3-(( $\beta$ -sulfatoethyl)-sulfonyl)-phenyl)-benzamid werden in 2250 Teilen Eiswasser suspendiert, mit etwa 75 Teilen Natriumcarbonat auf pH 6,5 – 7 eingestellt und mit 177 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung versetzt. Diese Suspension tropft man zu einer Mischung aus 630 Teilen Eis, 520 Teilen Eiswasser und 370 Teilen konzentrierter Salzsäure. Nach 2-stündiger Nachrührzeit bei 5-10°C wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure zurückgenommen und die erhaltene Diazo-Suspension zu einer wässrigen Lösung von 426 Teilen des roten Monoazofarbstoffs der Formel (15-1), die wie in Beispiel 4a) beschrieben, hergestellt wurde, gepumpt. Daraufhin setzt man diesem Reaktionsgemisch 80 Teile 3-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure und 38 Teile 5-Hydroxy-1-(4-sulfo-phenyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäure hinzu.

Anschließend wird unterhalb 25°C mit Natriumhydrogencarbonat zuerst pH 1,5 – 2,5 eingestellt und gehalten, wobei durch saure Kupplung ein roter Monoazofarbstoff der Formel (IID) entsteht. Nach beendeter saurer Kupplung wird durch Zugabe von Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach

beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 70 : 20 : 10 - Mischung der Farbstoffe (IB), (IID) und (IIIc-1) durch Sprühtrocknung isoliert. Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

### Beispiel 6

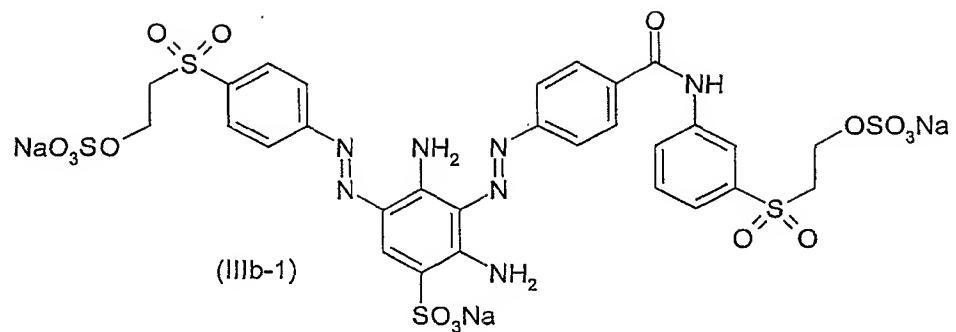
350 Teile 4-Amino-N-(4-(( $\beta$ -sulfatoethyl)-sulfonyl)-phenyl)-benzamid werden in 2000 Teilen Eiswasser suspendiert, mit etwa 44 Teilen Natriumcarbonat auf pH 6,5 – 7 eingestellt und mit 152 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung versetzt. Diese Suspension tropft man zu einer Mischung aus 560 Teilen Eis, 440 Teilen Eiswasser und 320 Teilen konzentrierter Salzsäure. Nach 2-stündiger Nachrührzeit bei 5-10°C wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure zurückgenommen und die erhaltene Diazo-Suspension zu einer wässrigen Mischung von 474 Teilen des roten Monoazofarbstoffs (15-1) und 173 Teilen des roten Monoazofarbstoffs der Formel (IIC), die analog Beispiel 3a) hergestellt wurde, gepumpt. Diesem Reaktionsgemisch setzt man 44 Teile 4-(5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl)-benzolsulfonsäure hinzu und stellt anschließend unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 ein. Nach beendeter Kupplungsreaktion wird die entstandene 73 : 16 : 11 - Mischung der drei Farbstoffe (IA), (IIC) und (IIIc-2) durch Sprühtrocknung isoliert.



Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw. Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden. Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

#### Beispiel 7

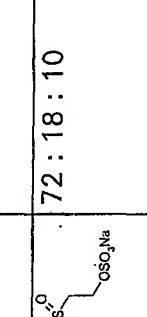
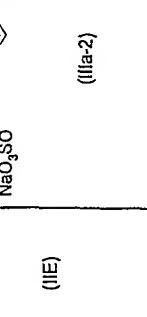
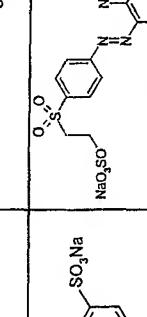
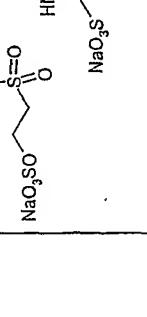
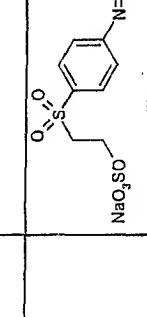
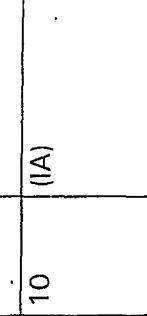
- a) 281 Teile 4-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 650 Teilen Eiswasser und 180 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 173 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 174 Teile 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 87 Teile 6-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure sowie 17 Teile 2,4-Diamino-benzolsulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 – 1,8 unterhalb 20°C zu einer Mischung von drei Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (15-1), (IIC) und (IIIa-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.
- b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 255 Teile 4-Amino-N-(3-(( $\beta$ -sulfatoethyl)-sulfonyl)-phenyl)-benzamid in 1500 Teilen Eiswasser suspendiert, mit etwa 32 Teilen Natriumcarbonat auf pH 6,5 – 7 eingestellt und mit 111 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung versetzt. Diese Suspension tropft man zu einer Mischung aus 410 Teilen Eis, 320 Teilen Eiswasser und 235 Teilen konzentrierter Salzsäure. Nach 2-stündiger Nachrührzeit bei 5-10°C wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure zurückgenommen und die erhaltene Diazo-Suspension zur Mischung der drei Monoazofarbstoffe aus a) gepumpt. Anschließend wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 67 : 23 : 10 - Mischung der Farbstoffe (IB), (IIC) und (IIIb-1) durch Sprühtrocknung isoliert. Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.



### Beispiele 8 bis 159

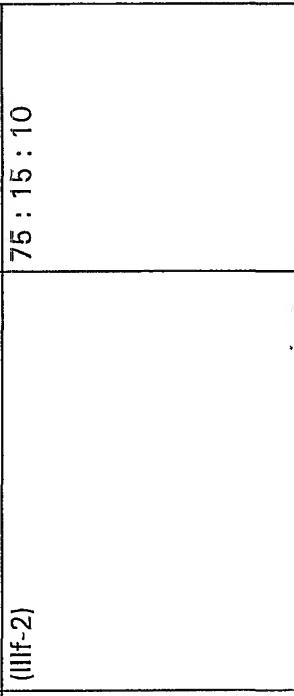
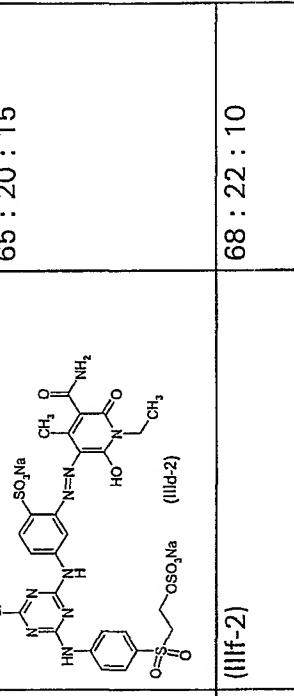
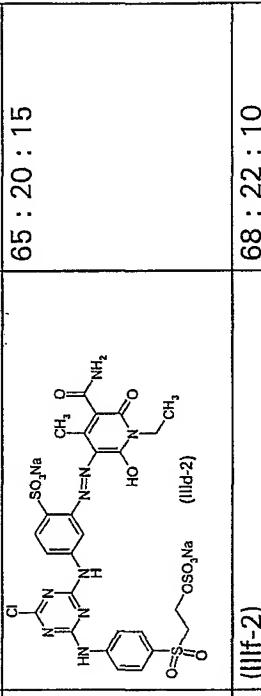
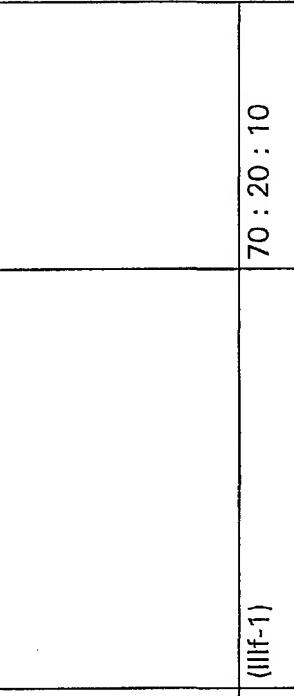
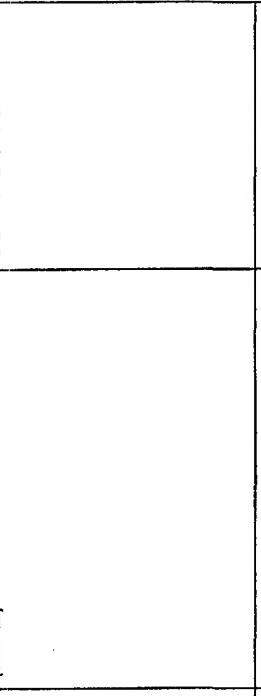
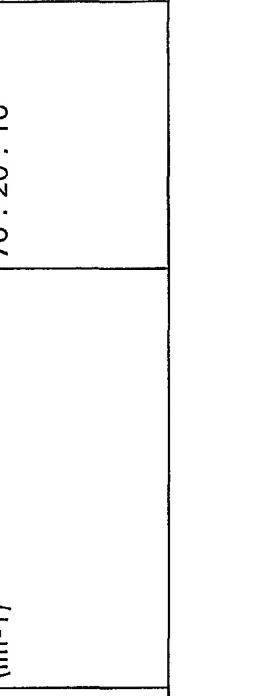
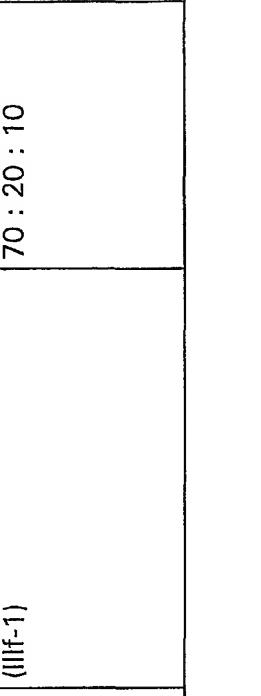
Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße Mischungen der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) bis (III), die jeweils in Form der Natriumsalze angeführt sind. Die Mischungsverhältnisse sind in Gewichtsprozent angegeben. Die Farbstoffmischungen liefern nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, schwarze Färbungen.

## Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 1 oder 2

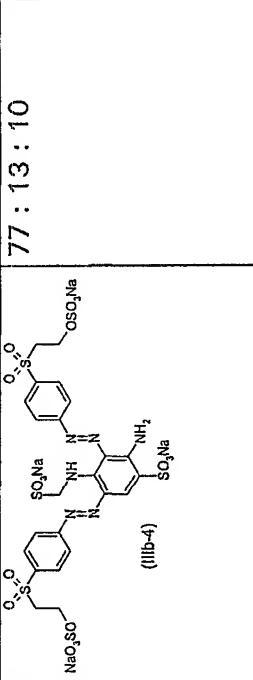
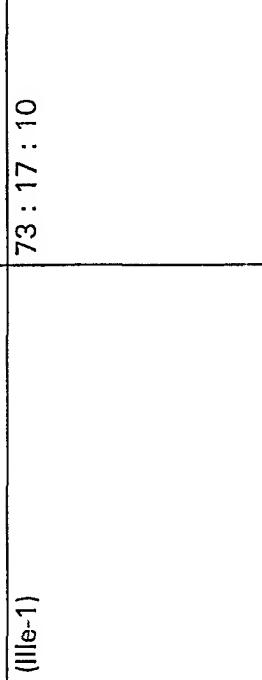
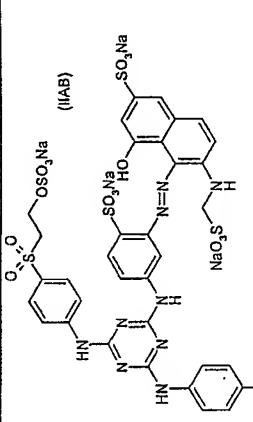
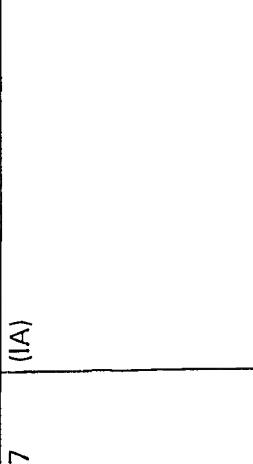
Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Verhältnis (I):(II):(III)
8	(IA)	 (IE)	 (IIIa-2)	67 : 20 : 13
9	(IA)	 (IE)	 (IIIb-2)	70 : 20 : 10
10	(IA)	 (IE)	 (IIIb-3)	72 : 18 : 10
11	(IA)	 (IE)	 (IIIc-2)	67 : 18 : 15

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Verhältnis (I):(II):(III)
12	(IA)				66 : 20 : 14
13	(IA)				70 : 20 : 10
14	(IA)				75 : 15 : 10
15	(IA)				70 : 18 : 12

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Verhältnis (I):(II):(III)
16	(IA)			65 : 20 : 15
17	(IA)			66 : 20 : 14
18	(IA)			68 : 20 : 12
19	(IA)			70 : 20 : 10

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Verhältnis (I):(II):(III)
20	(IA)			75 : 15 : 10
21	(IA)			65 : 20 : 15
22	(IA)			68 : 22 : 10
23	(IA)			70 : 20 : 10

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Farbstoff nach allg. Formel (IV)	Verhältnis (I):(II):(III)
24	(IA)				72 : 18 : 10
25	(IA)				75 : 15 : 10
26	(IA)				70 : 20 : 10

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Verhältnis (I):(II):(III)
27	(Ia)			77 : 13 : 10
28	(Ia)		(IIIe-1)	73 : 17 : 10
29	(Ia)		(IIId-1)	68 : 22 : 10

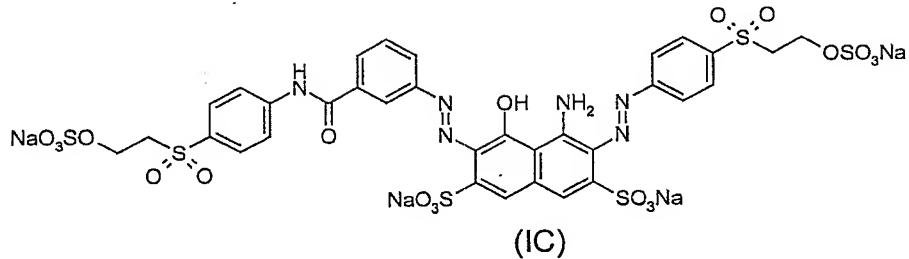
Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Verhältnis (I):(II):(III)
30	(IA)			(IIIb-2)	70 : 20 : 10
31	(IA)			(IIIb-3)	72 : 20 : 8

## Beispiele 32 - 57

Wiederholung der Beispiele 1, 2 und 8 - 31 unter Verwendung von Farbstoff (IB) anstelle von Farbstoff (IA).

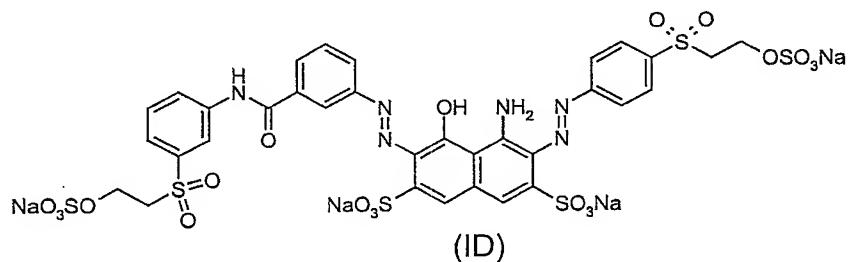
## Beispiele 58 - 83

Wiederholung der Beispiele 1, 2 und 8 - 31 unter Verwendung von Farbstoff (IC) anstelle von Farbstoff (IA):



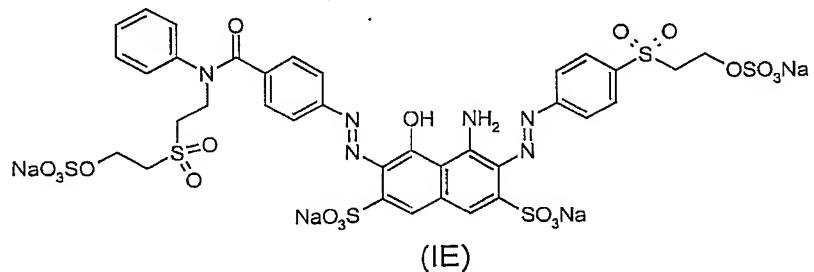
## Beispiele 84 - 109

Wiederholung der Beispiele 1, 2 und 8 - 31 unter Verwendung von Farbstoff (ID) anstelle von Farbstoff (IA):



## Beispiele 110 - 135

Wiederholung der Beispiele 1, 2 und 8 - 31 unter Verwendung von Farbstoff (IE) anstelle von Farbstoff (IA):



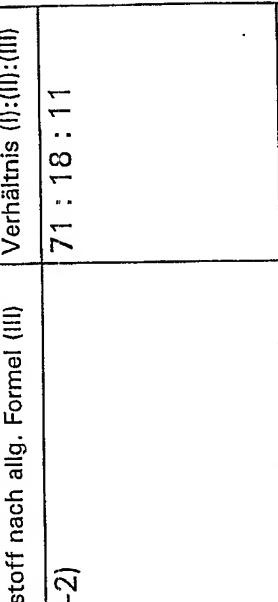
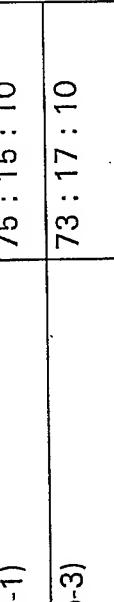
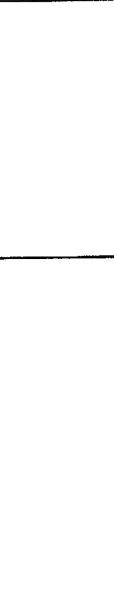
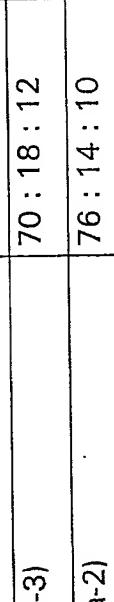
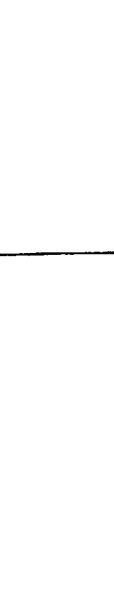
## Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 3

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Verhältnis (I):(III):(III)
136 (I)	(II)C	(III)f-1	75 : 15 : 10	
137 (I)	(II)G	(III)c-1	68 : 22 : 10	
138 (I)	(II)C	(III)b-2	72 : 18 : 10	
139 (I)	(II)G	(III)e-1	70 : 20 : 10	
140 (I)	(II)C	(III)a-1	73 : 16 : 11	
141 (I)	(II)G	(III)f-1	74 : 16 : 10	
142 (I)	(II)C	(III)b-3	75 : 15 : 10	
143 (I)	(II)G	(III)f-2	73 : 17 : 10	

## Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 4

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Verhältnis (I):(III):(III)
144 (I)				72 : 18 : 10

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Verhältnis (I):(II):(III)
145	(IB)		(IIIc-1)	72 : 16 : 12
146	(IC)		(IIId-1)	70 : 20 : 10
147	(ID)		(IIIf-1)	73 : 17 : 10
148	(IE)		(IIIf-1)	72 : 18 : 10
149	(IF)		(IIIe-1)	70 : 20 : 10

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Verhältnis (I):(II):(III)
150		(IIIC)	(IIIB-2)	71 : 18 : 11
151		(IIIG)	(IIIC-1)	75 : 15 : 10
152		(IIIC)	(IIIB-3)	73 : 17 : 10
153		(IIIG)	(IIIf-3)	70 : 18 : 12
154		(IIIC)	(IIIf-2)	76 : 14 : 10
155		(IIIG)	(IIIf-4)	70 : 17 : 13

## Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 7

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (III)	Farbstoff nach allg. Formel (IV)	Formel Verhältnis (I):(II):(III)
156 (I B)			(IIIB-1)		73 : 17 : 10
157 (I F)	(IIAG)				75 : 15 : 10
158 (I G)		(IID)			72 : 18 : 10
159 (I G)			(IIIAH)		70 : 20 : 10

### Anwendungsbeispiel 1

2 Teile eines gemäß Beispiel 1 - 7 erhaltenen Farbstoffs werden in 999 Teilen Wasser gelöst und 5 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die Temperatur des Färbebades wird zunächst 10 Minuten bei 25°C gehalten, dann in 30 Minuten auf Endtemperatur (40-60°C) erhöht und diese Temperatur weitere 60-90 Minuten gehalten. Danach wird die gefärbte Ware zunächst 2 Minuten mit Trinkwasser und anschließend 5 Minuten mit E-Wasser gespült. Man neutralisiert die gefärbte Ware bei 40°C in 1000 Teilen einer wässrigen Lösung, die 1 Teil einer 50%igen Essigsäure enthält, während 10 Minuten. Bei 70°C wird mit E-Wasser nachgespült und dann 15 Minuten mit einem Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet. Man erhält eine farbstarke marineblaue bis graue Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

### Anwendungsbeispiel 2

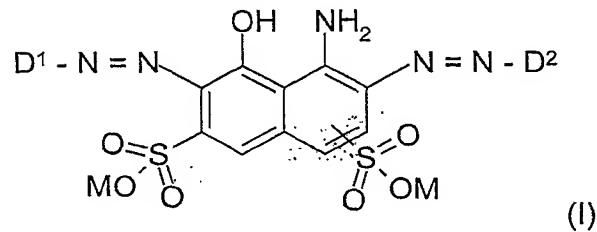
4 Teile eines gemäß Beispiel 1 - 7 erhaltenen Farbstoffs und 5 Teile Natriumchlorid werden in 999 Teilen Wasser gelöst, 5 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine farbstarke marineblaue bis schwarze Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

### Anwendungsbeispiel 3

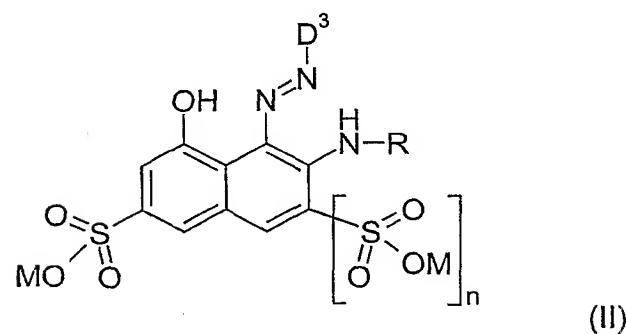
8 Teile eines gemäß Beispiel 1 - 7 erhaltenen Farbstoffs und 10 Teile Natriumchlorid werden in 997 Teilen Wasser gelöst, 5 Teile Natriumcarbonat, 1,3 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine tiefschwarze Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

## Patentansprüche

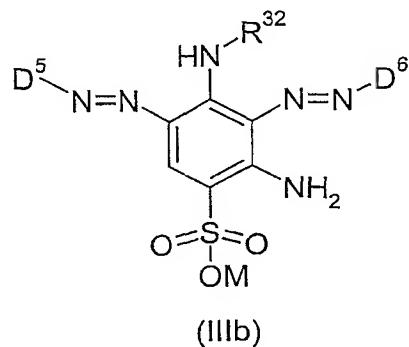
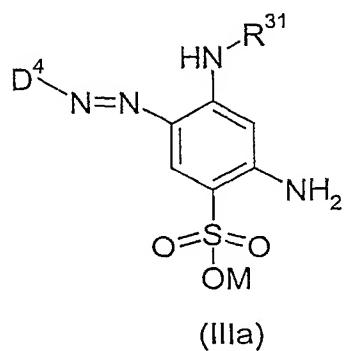
1. Reaktivfarbstoffmischungen, die einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

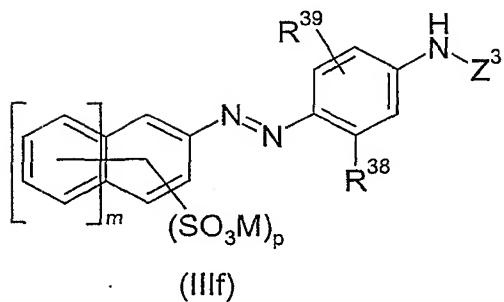
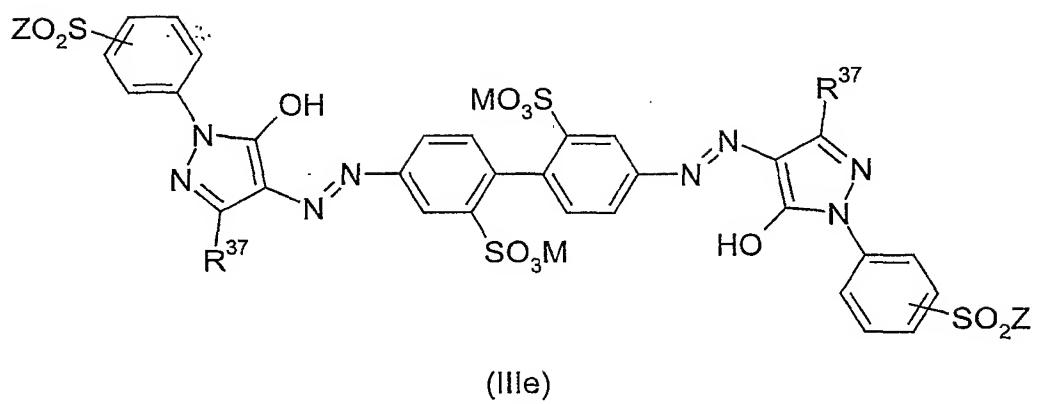
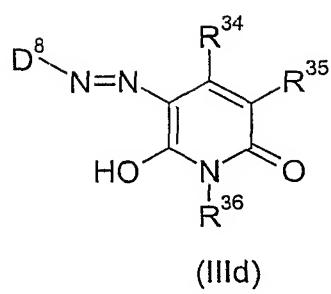
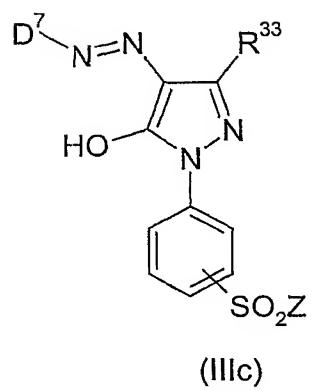


einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II) ,



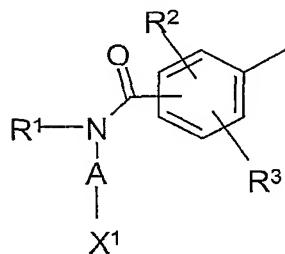
sowie optional einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe mit beispielsweise den nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formeln (IIIa) – (IIIf) als weitere Misch- bzw. Nuancierkomponenten enthalten





in welchen bedeuten:

D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> sind eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



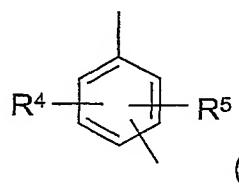
(1)

worin

R<sup>1</sup> Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, Aryl oder ein substituierter Arylrest ist;R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-

Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen sind; und

A eine Phenylengruppe der allgemeinen Formel (2) ist



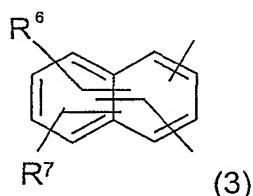
(2)

worin

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder

Halogen bedeuten; oder

eine Naphthylengruppe der allgemeinen Formel (3)



(3)

worin

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder

Halogen bedeuten; oder

eine Polymethylengruppe der allgemeinen Formel (4)



worin

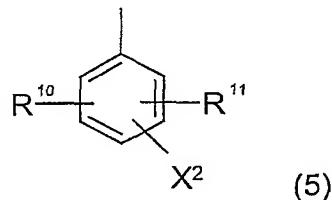
$k$  eine ganze Zahl größer 1 ist und

$R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander Wasserstoff, ( $C_1$ - $C_4$ )-

Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxy, Hydroxy, Cyano, Amido, Halogen oder  
Aryl sind; und

$X^1$  für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-SO_2-Z$  steht; oder

für eine Phenylgruppe der allgemeinen Formel (5) stehen

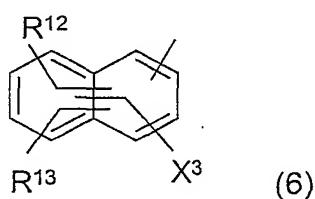


worin

$R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen sind; und

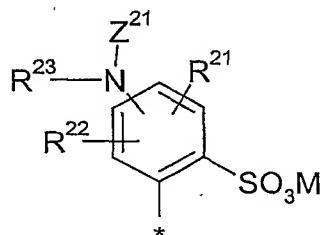
$X^2$  eine der Bedeutungen von  $X^1$  hat;

oder eine Naphthylgruppe der allgemeinen Formel (6) bedeuten



worin

- R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen sind; und
- X<sup>3</sup> eine der Bedeutungen von X<sup>1</sup> hat;
- Z -CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Z<sup>1</sup> oder Hydroxy bedeutet, worin
- Z<sup>1</sup> Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist; und
- M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls bedeutet;
- D<sup>3</sup> besitzt eine der Bedeutungen von D<sup>1</sup> oder D<sup>2</sup> oder steht für eine Gruppe der allgemeinen Formel (7)



(7)

- worin
- R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> haben;
- R<sup>23</sup> ist Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, unsubstituiertes oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenyl; und
- Z<sup>21</sup> ist eine faserreaktive heterocyclische Gruppe ;
- R ist Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist; oder

steht für eine Gruppe der Formel (14)



worin M die obengenannten Bedeutungen besitzt; und

n ist 1 oder 2, und worin

$D^4, D^5, D^6, D^7, D^8$  eine der Bedeutungen von  $D^1, D^2$  oder  $D^3$  besitzen, wobei  $D^4$ , wenn  $R^{31}$  nicht für eine Gruppe der allgemeinen Formel (8) oder (9) steht, sowie  $D^5$  oder  $D^6$  und  $D^8$  mindestens eine faserreaktive Gruppe der Formel  $-\text{SO}_2\text{Z}$  oder  $Z^{21}$  enthalten;

$R^{31}$  Wasserstoff, Acetyl, Carbamoyl, Sulfomethyl ist oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (8) oder (9) steht,

$R^{32}$  Wasserstoff oder Sulfomethyl ist,

$R^{33}$  Methyl, Carboxy oder Carboxyalkyl mit  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl ist,

$R^{34}$  Wasserstoff oder Methyl ist,

$R^{35}$  Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Carboxy oder Sulfomethyl ist,

$R^{36}$  Methyl, Ethyl oder  $\beta$ -Sulfoethyl ist,

$R^{37}$  Methyl, Carboxy oder Carboxyalkyl mit  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl ist,

$R^{38}$  Acetamido, Ureido oder Methyl ist,

$R^{39}$  Wasserstoff, Methyl oder Methoxy ist,

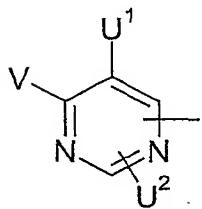
m 0 oder 1 ist,

p 1, 2 oder 3 ist und

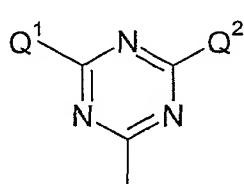
$Z^3$  eine der Bedeutungen von  $Z^{21}$  hat, wobei

in der allgemeinen Formel (I) mindestens einer der Reste  $D^1$  und  $D^2$  für eine Gruppe der allgemeinen Formel (1) steht, und im Falle, daß A für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) steht,  $R^1$  für Aryl oder substituiertes Aryl steht und der Reaktivfarbstoff der allgemeinen Formel (I) mindestens eine  $-\text{SO}_2\text{Z}$  - Gruppe enthält.

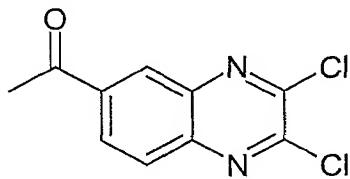
2. Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1, wobei die heterocyclische reaktive Gruppe  $Z^{21}$  eine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (8) oder (9) oder (10)



(8)



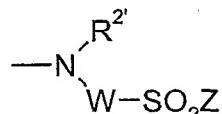
(9)



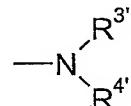
(10)

ist, worin

V Fluor oder Chlor bedeutet;

U¹, U² unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind;  
undQ¹, Q² unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy,  
(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-  
Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino  
oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (11) oder (12)  
bedeuten

(11)



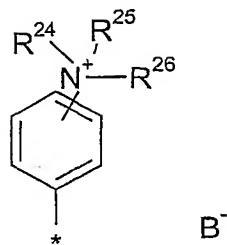
(12)

worin

R² Wasserstoff oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl,  
oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-  
Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy,  
Acetamido, Ureido substituiert ist;R³ und R⁴ unabhängig voneinander eine der Bedeutungen  
von R² haben oder ein cyclisches Ringsystem der  
Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>j</sub>- bilden, wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder  
alternativ -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-E-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, wobei E Sauerstoff,  
Schwefel, Sulfo, -NR⁵- mit R⁵ = (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl ist, oder

sie stehen für eine Gruppe der allgemeinen Formel

(13)



(13)

worin

$R^{24}$ ,  $R^{25}$  und  $R^{26}$  ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl oder ( $C_1$ - $C_4$ )-Hydroxyalkyl sind; und

$B^-$  das Äquivalent eines Anions, wie

Hydrogensulfat, Sulfat, Fluorid, Chlorid, Bromid, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Hydroxid oder Acetat ist;

W ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkylen-Arylen oder ( $C_2$ - $C_6$ )-Alkylen, das

unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfo, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist

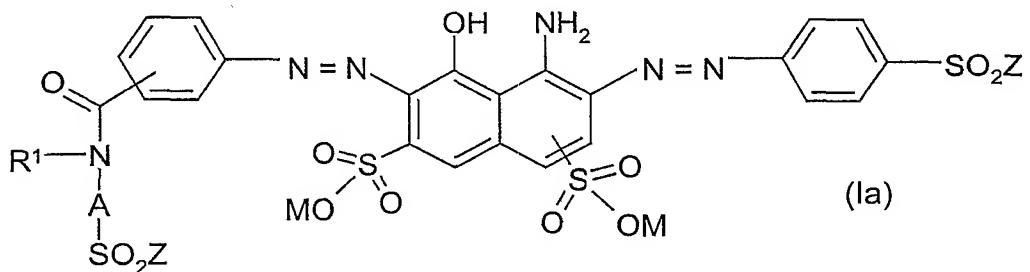
Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder durch ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo,

Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist, und

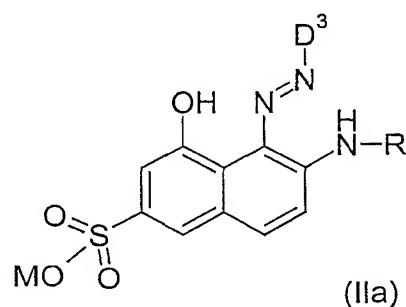
Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat;

3. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Substituenten  $R^1$  bis  $R^5$ ,  $R^8$  bis  $R^{11}$  und  $R^{23}$  Wasserstoff,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{21}$  und  $R^{22}$  Wasserstoff oder Sulfo und  $R^{24}$ ,  $R^{25}$  und  $R^{26}$  Methyl bedeuten.

4. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Z Vinyl,  $\beta$ -Chlorethyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl bedeutet.
5. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Gruppen Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> in der allgemeinen Formel (9) unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 3-Trimethylammoniumphenylamino, 4-Trimethylammoniumphenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino oder N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino bedeuten.
6. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (Ia)

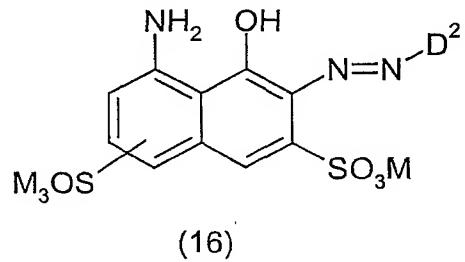
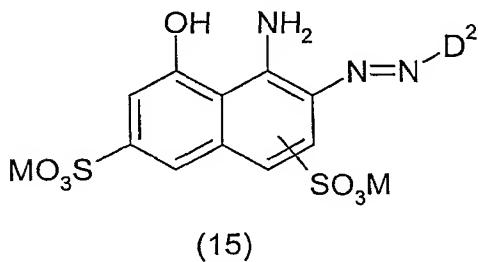


und mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (IIa)



enthalten sind, worin  $M$ ,  $A$ ,  $R^1$ ,  $Z$ ,  $D^3$  und  $R$  wie in Anspruch 1 angegeben, definiert sind.

7. Reaktivfarbstoffmischung gemäß Anspruch 6, wobei in Formel (Ia) A Phenyl, Z Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl bedeutet, und in Formel (IIa) R für Wasserstoff oder Sulfomethyl steht und D<sup>3</sup> wie in Anspruch 1 angegeben, definiert ist.
  8. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, in denen ein Farbstoff der Formel (I) in einem Anteil von 30 bis 95 Gew.-% und ein Farbstoff der Formel (II) in einem Anteil von 5 bis 70 Gew.-% enthalten ist.
  9. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 8, in denen zusätzlich mindestens ein Farbstoff der Formeln (IIIa) bis (IIIf) in einem Anteil von 3 bis 50 Gew.-% enthalten ist.
  10. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, die einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der Formel (15) und/oder einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der Formel (16) mit jeweils 0.5 bis 6 Gew.-% enthalten,

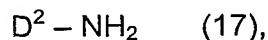


wobei  $D^2$  und  $M$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

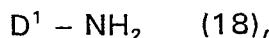
11. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, die mehr als einen marineblauen Disazofarbstoff der allgemeinen Formel (I) in einem Anteil bis zu 95 Gew.-% enthalten.
  12. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß die

Einzelfarbstoffe der Formeln (I) und (II) und gegebenenfalls (III) im vorgegebenen Verhältnis entweder in fester Form mechanisch miteinander vermischt werden oder in Form der wässrigen Lösungen gemischt werden.

13. Ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wenn die Diazokomponenten mit den Gruppen D<sup>2</sup> und D<sup>3</sup> gemäß den allgemeinen Formeln (I) und (II) gleiche Bedeutung besitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin der allgemeinen Formel (17)



worin D<sup>2</sup> wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung anschließend mit einer Mischung aus 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure oder 4-Amino-5-Hydroxy-naphthalin-1,7-disulfonsäure und einer, gegebenenfalls N-substituierten, 6-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure oder 3-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure zu den Monoazofarbstoffen der Formeln (15) und (II) umsetzt, und anschließend ein Amin der allgemeinen Formel (18)



worin D<sup>1</sup> wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung dann in zweiter Stufe mit der in erster Stufe erhaltenen Mischung der Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (15) und (II) zu einer Mischung der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) gekuppelt wird.

14. Ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wenn die Diazokomponenten mit den Gruppen D<sup>1</sup> und D<sup>3</sup> gemäß den allgemeinen Formeln (I) und (II) gleiche Bedeutung besitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin der allgemeinen Formel (18), worin D<sup>1</sup> wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung anschließend mit einer Mischung mit festgelegtem Verhältnis eines roten Monoazofarbstoffs gemäß der allgemeinen Formel (15) und einer, gegebenenfalls N-substituierten, 6-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure oder 3-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure in erster Stufe zu einer Mischung von

Monoazofarbstoffen gemäß den allgemeinen Formeln (15) und (II) umsetzt und anschließend die zweite Kupplung des Monoazofarbstoffs der allgemeinen Formel (15) durchgeführt wird, wobei eine Mischung der beiden Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) entsteht.

15. Wässrige Flüssigpräparation, enthaltend eine Farbstoffmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 mit einem Gesamtfarbstoffgehalt von 5 – 50 Gew.-%.
16. Verwendung von Reaktivfarbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppen-haltigem Fasermaterial.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/02793A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09B67/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 046 679 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 25 October 2000 (2000-10-25) the whole document ---	1-16
A	WO 99 47608 A (BASF AG ;PRECHTL FRANK (DE); PATSCH MANFRED (DE)) 23 September 1999 (1999-09-23) cited in the application abstract; claim 9 ---	1-16
P, A	EP 1 213 329 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 12 June 2002 (2002-06-12) abstract ---	1-16
P, A	WO 02 098988 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 12 December 2002 (2002-12-12) abstract ---	1-16 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 July 2003

Date of mailing of the international search report

10/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
nal Application No  
PCT/EP 03/02793

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	DE 101 27 061 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 12 December 2002 (2002-12-12) abstract	1-16
A	EP 1 134 260 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 19 September 2001 (2001-09-19) paragraphs '0005!, '0011!, '0013!, '0014!	1,10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte al Application No  
PCT/EP 03/02793

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1046679	A	25-10-2000	DE 19918160 A1 EP 1046679 A2 JP 2000345066 A TR 200001078 A2 US 6368362 B1		26-10-2000 25-10-2000 12-12-2000 21-11-2000 09-04-2002
WO 9947608	A	23-09-1999	DE 19810906 A1 CN 1101426 B WO 9947608 A1 EP 1062279 A1 JP 2002506911 T US 6410698 B1		16-09-1999 12-02-2003 23-09-1999 27-12-2000 05-03-2002 25-06-2002
EP 1213329	A	12-06-2002	BR 0105911 A CN 1376741 A EP 1213329 A1 US 2003005529 A1		06-08-2002 30-10-2002 12-06-2002 09-01-2003
WO 02098988	A	12-12-2002	WO 02098988 A2		12-12-2002
DE 10127061	A	12-12-2002	DE 10127061 A1 WO 02098986 A2		12-12-2002 12-12-2002
EP 1134260	A	19-09-2001	US 6464734 B1 EP 1134260 A1		15-10-2002 19-09-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen  
PC1/EP 03/02793

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 7 C09B67/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 046 679 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 25. Oktober 2000 (2000-10-25) das ganze Dokument ---	1-16
A	WO 99 47608 A (BASF AG ;PRECHTL FRANK (DE); PATSCH MANFRED (DE)) 23. September 1999 (1999-09-23) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Anspruch 9 ---	1-16
P,A	EP 1 213 329 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 12. Juni 2002 (2002-06-12) Zusammenfassung ---	1-16
P,A	WO 02 098988 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Zusammenfassung ---	1-16
		-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

1. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dauksch, H

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02793

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A, P	DE 101 27 061 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Zusammenfassung ---	1-16
A	EP 1 134 260 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 19. September 2001 (2001-09-19) Absätze '0005!, '0011!, '0013!, '0014! ---	1,10

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Intel **tales Aktenzeichen**

**PCT/EP 03/02793**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1046679	A	25-10-2000	DE EP JP TR US	19918160 A1 1046679 A2 2000345066 A 200001078 A2 6368362 B1		26-10-2000 25-10-2000 12-12-2000 21-11-2000 09-04-2002
WO 9947608	A	23-09-1999	DE CN WO EP JP US	19810906 A1 1101426 B 9947608 A1 1062279 A1 2002506911 T 6410698 B1		16-09-1999 12-02-2003 23-09-1999 27-12-2000 05-03-2002 25-06-2002
EP 1213329	A	12-06-2002	BR CN EP US	0105911 A 1376741 A 1213329 A1 2003005529 A1		06-08-2002 30-10-2002 12-06-2002 09-01-2003
WO 02098988	A	12-12-2002	WO	02098988 A2		12-12-2002
DE 10127061	A	12-12-2002	DE WO	10127061 A1 02098986 A2		12-12-2002 12-12-2002
EP 1134260	A	19-09-2001	US EP	6464734 B1 1134260 A1		15-10-2002 19-09-2001